

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

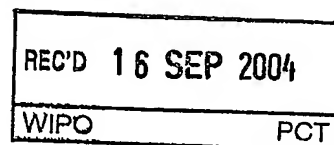
30.07.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 6月25日

出願番号  
Application Number: 特願2003-180968  
[ST. 10/C]: [JP2003-180968]



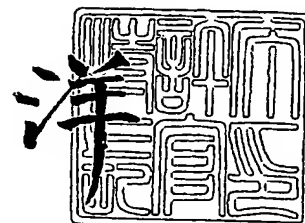
出願人  
Applicant(s): 大日本インキ化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月 2日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



**【書類名】** 特許願  
**【整理番号】** PX030111  
**【あて先】** 特許庁長官殿  
**【国際特許分類】** C08L 77/00  
**【発明者】**  
     **【住所又は居所】** 千葉県千葉市若葉区原町 7 7 8 - 2 - 3 0 3  
     **【氏名】** 中嶋 道也  
**【発明者】**  
     **【住所又は居所】** 千葉県佐倉市染井野 5 - 4 7 - 1  
     **【氏名】** 出村 智  
**【発明者】**  
     **【住所又は居所】** 千葉県市川市東菅野 2 - 1 5 - 2 2  
     **【氏名】** 海老根 俊裕  
**【特許出願人】**  
     **【識別番号】** 000002886  
     **【氏名又は名称】** 大日本インキ化学工業株式会社  
**【代理人】**  
     **【識別番号】** 100088764  
     **【弁理士】**  
     **【氏名又は名称】** 高橋 勝利  
     **【電話番号】** 03-5203-7758  
**【手数料の表示】**  
     **【予納台帳番号】** 008257  
     **【納付金額】** 21,000円  
**【提出物件の目録】**  
     **【物件名】** 明細書 1  
     **【物件名】** 要約書 1  
     **【包括委任状番号】** 0214178  
**【ブルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機ポリマーと金属化合物との複合体の製造方法および複合体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ジカルボン酸ハロゲン化物、ジクロロホーメート化合物及びホスゲン系化合物からなる群から選ばれる一種の化合物を有機溶媒に溶解した有機溶液 (A) と、

2 種以上の金属元素を有しその金属元素の 1 種がアルカリ金属である、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸化物からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属化合物とジアミンとを含有する塩基性の水溶液 (B)

とを混合攪拌し、反応させることにより得られる有機ポリマーと金属化合物との複合体の製造方法。

【請求項 2】 前記金属化合物が金属酸化物である請求項 1 記載の有機ポリマーと金属化合物との複合体の製造方法。

【請求項 3】 前記水溶液 (B) が、水ガラスを含有する請求項 1 または 2 に記載の有機ポリマーと金属化合物の複合体の製造方法。

【請求項 4】 前記金属化合物が、前記ジアミンより高い塩基性を有する請求項 1～3 のいずれかに記載の有機ポリマーと金属化合物との複合体の製造方法。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれかに記載の製造方法により製造される有機ポリマーと金属化合物との複合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、金属化合物を含有する有機無機複合体の製造方法及び該製造方法により得られる有機無機複合体に関する。

【0002】

【従来の技術】

有機ポリマーがもつ加工性、柔軟性等の特性と、無機物質が持つ耐熱性、耐摩耗性等、表面硬度等の特性を付与することを目的としてシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア等の無機微粒子を有機ポリマー内に複合化することは広く検討

されている。この方法によって複合化の効果を十分に発揮するには、粒径が極力小さい無機微粒子を高い充填率で複合化することが好ましい。無機微粒子の粒径が小さくなると、無機粒子の重量当たりの表面積が大きくなり有機材料と無機材料との界面領域が広がることで高い補強効果が期待できる（面積効果）。また、無機微粒子の充填率が高くなると、当然複合化の効果が大きくなる（体積効果）。しかしながら、粒径の小さい無機粒子を高い充填率で有機ポリマーに複合化しようとする、無機粒子の有機ポリマー内での分散性が悪くなり、凝集性が増大し目的とする諸特性を得られなくなる恐れがある。

#### 【0003】

加えて、無機材料は有機ポリマーとは表面特性、比重、熱不溶性、薬品不溶性の点で本質的に異なるため、無機材料を均一に高い充填率で微分散状態にするのはそもそもが極めて困難である。加えて、ナノメートルオーダーの無機微粒子は通常高価な上、飛散等の恐れがあり取り扱い性が悪い。また、エクストリューダー等の大型分散器を用いて無機微粒子を有機マトリクスに強制的に混合しようとしても、例えば特許文献1に記載されているように、多量の熱エネルギー（実施例1では200℃での熔融混練処理を実施）を必要とする。

#### 【0004】

一方で、金属アルコキシドを加水分解重縮合反応させて金属酸化物とする、いわゆるゾルーゲル法を利用し、有機ポリマーにナノメートルオーダーの金属酸化物を複合化する方法も広く検討されている。本方法では、有機ポリマー中への金属化合物の均一な微分散が容易である上、常温～150℃程度の比較的低い温度で重縮合反応が生じるためにエネルギー的にも有利である。その一方で、加水分解、及び重縮合の反応にそれぞれ長時間を要するため製造効率が極めて低い問題点がある。目的とする複合体を得るためには、特許文献2の実施例1では加水分解のために室温で48時間攪拌処理した後、重縮合に100℃付近で21時間を要している。また、特許文献3でも同様にそれぞれの反応に室温下で1日の後、更に80℃下で1日を要している。

#### 【0005】

また、ゾルーゲル法で有機無機複合体を得るためにはゾルーゲル反応を起こし

得る金属アルコキシドが必須である。そのため、アルコキシドを形成しない金属種では複合化自体が不可能である。また、金属アルコキシド類は一般的に高価な材料であるため、複合体の高価格化は免れない。

#### 【0006】

また、特許文献4には、ポリアミドとガラスとの複合体の製造方法について記載されている。該発明は水、水ガラス、ジアミンモノマーを含む水溶液相(A)と、有機溶媒、アシル化したジカルボン酸モノマーを含む有機溶液相(B)とを接触させ、両溶液相の界面にてモノマーの重縮合反応を行わせることにより、ガラスとポリアミドとの複合体を、安価な水ガラスを用いて容易に製造することができる。しかしながら、該発明により無機組成としてポリアミドに導入できるのはガラスのみのため、複合体に付与できる機能は、熱的、機械的な安定性にとどまっており、それ以外の機能は付与できない。

#### 【0007】

##### 【特許文献1】

特開平6-279615号公報

##### 【特許文献2】

特開平8-157735号公報

##### 【特許文献3】

特開平8-319362号公報

##### 【特許文献4】

特開平10-176106号公報

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、有機ポリマー中に金属化合物が均一に微分散した有機ポリマーと金属化合物との複合体の容易な製造方法を提供することにある。また、該方法により得られる有機ポリマー中にナノメートルサイズの金属化合物が均一微分散した有機無機複合体を提供することにある。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、ジカルボン酸ハロゲン化物、ジクロロホーメート化合物及びホスゲン系化合物からなる群から選ばれる一種の化合物を有機溶媒に溶解した有機溶液（A）と、2種以上の金属元素を有しその金属元素の1種がアルカリ金属である金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸化物からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属化合物とジアミンとを含有する塩基性の水溶液（B）とを混合攪拌し反応させることにより、有機ポリマーと様々な種類の金属化合物との複合体（以降、有機無機複合体と称する）を常温、常圧下での1ステップの迅速な反応により簡便に製造できることを見出して本発明を完成するに至った。

#### 【0010】

すなわち本発明は、ジカルボン酸ハロゲン化物、ジクロロホーメート化合物及びホスゲン系化合物からなる群から選ばれる一種の化合物を有機溶媒に溶解した有機溶液（A）と、

2種以上の金属元素を有しその金属元素の1種がアルカリ金属である、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸化物からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属化合物とジアミンとを含有する塩基性の水溶液（B）

とを混合攪拌し、反応させることにより得られる有機ポリマーと金属化合物との複合体の製造方法を提供する。

#### 【0011】

本発明により得られた材料は、有機ポリマーマトリクス中に金属化合物がナノメートルオーダーで微分散している。また、金属化合物の含有量も容易に40質量%以上にすることができる。そのため有機材料の有する成型性や柔軟性と、各種金属化合物が持つ機能（例えば、硬度、触媒能、絶縁性、半導体性、電子導電性、イオン導電性、高比表面積、高耐熱性、耐摩耗性、温度変化や吸湿に対する寸法安定性等）とを兼備した有機無機複合体を提供することができる。

#### 【0012】

##### 【発明の実施の形態】

以下に本発明をさらに詳細に説明する。本発明はジカルボン酸ハロゲン化物、ジクロロホーメート化合物及びホスゲン系化合物からなる群から選ばれる一種の化合物を有機溶媒に溶解した有機溶液（A）と、2種以上の金属元素を有しその

金属元素の少なくとも1種がアルカリ金属である金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸化物からなる群から選ばれる一種の金属化合物（以下、本化合物をアルカリ金属化合物（1）と言う。）とジアミンとを含有する塩基性の水溶液（B）とを接触させ、液中のモノマーの重縮合反応を行うことにより有機ポリマーと金属化合物との複合体を得るものである。

#### 【0013】

本発明では常温、常圧下での10秒～数分程度の攪拌操作により、有機溶液（A）中のモノマーと水溶液（B）中のジアミンとが迅速に反応し有機ポリマーが収率よく得られる。その際、アルカリ金属化合物（1）中のアルカリ金属が、重合の際に発生する際のハロゲン化水素の除去剤として作用することで有機ポリマーの重合反応を促進すると同時に、水溶液中のアルカリ金属化合物（1）中のアルカリ金属以外の金属元素を有する金属化合物が固体へと転化する。その際、有機ポリマーの重合反応と金属化合物の固体への転化とは、どちらか一方のみが生じることはなく平行して起こるため、金属化合物微粒子が有機ポリマーに微分散した有機無機複合体が得られる。

#### 【0014】

有機溶液（A）に用いる有機溶媒として水に対して非相溶なものを用いた場合、生じる重縮合反応は有機溶液（A）と水溶液（B）の界面のみで生じる界面重縮合となる。この場合は得られる有機ポリマーの分子量を容易に高くすることができるため、繊維形状の複合体が得られやすい。また、有機溶液（A）と水溶液（B）の界面で生じた複合体膜を引き上げつつ紡糸することで、強度の高い長繊維を得ることもできる。逆に有機溶媒として水に対して相溶するものを用いた場合には、有機溶媒と水とが乳化した状態で重合が生じるため、粉体形状の複合体が容易に得られる。

#### 【0015】

本発明での有機溶液（A）に用いるジカルボン酸の酸ハロゲン化物としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸の酸ハロゲン化物、およびイソフタル酸、テレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸の酸ハロゲン化物、あるいはこれら芳香環の水素をハロゲン原子、ニトロ基、ア

ルキル基などで置換した芳香族ジカルボン酸の酸ハロゲン化物などが例として挙げられ、これらは単独で、または2種以上を組み合わせ使用することができる。なかでも、アジポイルクロライド、アゼラオイルクロライド、セバシルクロライド等の脂肪族のジカルボン酸の酸ハロゲン化物を使用すると、繊維状の有機無機複合体を容易に得ることができ、該複合体を不織布等へ加工することもできる。

#### 【0016】

本発明での有機溶液 (A) に用いるジクロロホーメート化合物としては、1, 2-エタンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール等の脂肪族ジオール類や、1個または2個以上の芳香環に水酸基を2個持つレゾルシン (1, 3-ジヒドロキシベンゼン)、ヒドロキノン (1, 4-ジヒドロキシベンゼン)、1, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 2'-ビフェノール、ビスフェノール S、ビスフェノール A、テトラメチルビフェノール等の2価フェノール類の水酸基を全てホスゲン化処理によりクロロホーメート化したものを挙げることができる。これらは単独で、または2種以上を組み合わせ使用することができる。

#### 【0017】

本発明での有機溶液 (A) に用いるホスゲン系化合物としてはホスゲン及びトリホスゲンを挙げることができる。これらは単独で、または両種を組み合わせ使用することができる。

#### 【0018】

本発明での有機溶液 (A) に用いる有機溶媒としては上記の有機溶液 (A) 中の各種モノマーやジアミンとは反応せず、有機溶液 (A) 中の各種モノマーを溶解させるものであれば特に制限なく用いることができる。このうち水と非相溶なものとしてはトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、n-ヘキサン等の脂肪族炭化水素類、クロロホルム、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素類、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素類を、水と相溶するものとしてはテトラヒドロフラン等のエーテル類、メチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン類などを代表的な例として挙げることができる。



## 【0019】

本発明では有機溶液 (A) に用いるモノマーを選択することにより、有機無機複合体のマトリクス有機ポリマーを変えることができる。モノマーとしてジカルボン酸ハロゲン化物を用いた場合はポリアミドを、ジクロロホーメート化合物を用いた場合はポリウレタンを、ホスゲン系化合物を用いた場合にはポリ尿素を、水溶液 (B) との反応によって得ることができる。

## 【0020】

本発明での水溶液 (B) に用いるジアミンとしては、有機溶液 (A) 中の各モノマーと反応し、有機ポリマーを生成するものであれば特に制限なく用いることができ、1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 8-ジアミノオクタンなどの脂肪族ジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1, 5-ジアミノナフタレン、1, 8-ジアミノナフタレン、2, 3-ジアミノナフタレンなどの芳香族ジアミン、あるいはこれら芳香環の水素をハロゲン原子、ニトロ基、またはアルキル基などで置換した芳香族ジアミンなどが例として挙げられる。これらは単独または2種以上を組み合わせて用いてもよい。なかでも、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 6-ジアミノヘキサン等の脂肪族ジアミンを使用すると、繊維状の有機無機複合体を容易に得ることができ不織布等へも加工することができるため特に好ましい。

## 【0021】

本発明での有機溶液 (A) 及び水溶液 (B) 中のモノマー濃度としては重合反応が十分に進行すれば特に制限されないが、各々のモノマー同士を良好に接触させる観点から、0.01~3モル/Lの濃度範囲、特に0.05~1モル/Lが好ましい。

## 【0022】

本発明での水溶液 (B) に用いる、2種以上の金属元素を有しその金属元素の1種がアルカリ金属である金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸化物からなる群から選ばれる一種の金属化合物 (アルカリ金属化合物 (1)) としては、金属酸

化物が最も好ましい。また、アルカリ金属化合物(1)は一般式 $A_x M_y B_z$ として表すことができる化合物を挙げることができる。Aがアルカリ金属元素であり、Mがアルカリ金属以外の金属元素からなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の金属元素であり、BがO、CO<sub>3</sub>、OHからなる群から少なくとも1種選ばれる基であるものが挙げられる。x、y、zは、A、MとBの結合を可能とする数である。上記一般式 $A_x M_y B_z$ で表される化合物は、水に完全または一部溶解し塩基性を示すものが好ましい。また、有機ポリマーに複合化される金属化合物が、水に殆どまたは全く溶解しないアルカリ金属化合物(1)を用いることが好ましい。

#### 【0023】

本発明で用いられるアルカリ金属化合物(1)の内、上記一般式中のBがOである化合物としては、亜鉛酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム、亜クロム酸ナトリウム、亜鉄酸ナトリウム(ナトリウムフェライト)、モリブデン酸ナトリウム、スズ酸ナトリウム、タンタル酸ナトリウム、亜テルル酸ナトリウム、チタン酸ナトリウム、バナジン酸ナトリウム、タングステン酸ナトリウム、ジルコン酸ナトリウム等のナトリウム複合酸化物や、亜鉛酸カリウム、アルミン酸カリウム、亜クロム酸カリウム、モリブデン酸カリウム、スズ酸カリウム、マンガン酸カリウム、タンタル酸カリウム、亜テルル酸カリウム、鉄酸カリウム、チタン酸カリウム、バナジン酸カリウム、タングステン酸カリウム、金酸カリウム、銀酸カリウム、ジルコン酸カリウム等のカリウム複合酸化物、アルミン酸リチウム、モリブデン酸リチウム、スズ酸リチウム、マンガン酸リチウム、タンタル酸リチウム、チタン酸リチウム、バナジン酸リチウム、タングステン酸リチウム、ジルコン酸リチウム等のリチウム複合酸化物のほかルビジウム複合酸化物、セシウム複合酸化物を用いることができる。

#### 【0024】

上記一般式中のBがCO<sub>3</sub>とOHとの双方の基を含むアルカリ金属化合物(1)としては、炭酸亜鉛カリウム、炭酸ニッケルカリウム、炭酸ジルコニウムカリウム、炭酸コバルトカリウム、炭酸スズカリウム等を例示することができる。

#### 【0025】

これらのアルカリ金属化合物(1)は水に溶解させて用いるため、水和物であっても良い。また、これらは単独で、または2種以上を組み合わせ使用することができる。

#### 【0026】

本発明での水溶液(B)には水ガラスが含まれてもよい。水ガラスを共存させた状態で重合反応を行わせることで、有機ポリマーと金属化合物とガラスとからなる複合体を得ることができる。使用する水ガラスとしては、JIS K 1408に記載された水ガラス1号、2号、3号などの $A_2O \cdot nSiO_2$ の組成式で表され、Aがアルカリ金属、nの平均値が1.8~4のものが挙げられる。水ガラス中に含まれるアルカリ金属もまた、アルカリ金属化合物(1)中のアルカリ金属と同様に、重合の際に発生する際の酸除去剤として作用することで、重合反応を促進する。

#### 【0027】

有機無機複合体中の金属化合物粒子の含有率は、水溶液(B)中のアルカリ金属化合物(1)の濃度を調整することによって制御できる。本発明の有機無機複合体に含まれる金属化合物粒子の含有率は有機無機複合体(A)の全質量に対して5~80質量%の範囲が好ましく、20~70質量%の範囲であればより好ましい。金属化合物の含有率が5質量%未満であると、金属化合物が有機無機複合体に与える金属化合物固有の機能が小さくなる。80質量%を越えて多すぎると、有機無機複合体に与える有機ポリマーの機能が低下することにより、加工性に乏しくなったり、紙として用いる場合には抄紙物の強度が小さくなったりする弊害が現れる。

#### 【0028】

水溶液(B)中のアルカリ金属化合物(1)の濃度は、有機溶液(A)及び水溶液(B)中のモノマー濃度によってある程度は決定されるが、有機無機複合体の高収率を維持し、且つ重合時の過剰な発熱により生じうる有機溶液(A)中のモノマーと水との副反応を防止する理由から、1~500 g/Lの範囲が好ましい。

#### 【0029】

金属化合物の含有率が少ない有機無機複合体を製造することを目的として、水溶液 (B) 中のアルカリ金属化合物 (1) の濃度を低くした場合には、合成系内のアルカリ金属量が不足することに起因して、重縮合反応時に生じるハロゲン化水素を反応を進行させるのに十分に中和できなくなる場合がある。その場合には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどの酸受容体を水溶液 (B) に添加したり、上記酸受容体の溶液を合成系に後添加してもよい。

#### 【0030】


本発明では水溶液 (B) に用いるアルカリ金属化合物 (1) が前記ジアミンより高い塩基性を有することが好ましい。より具体的には、水溶液 (B) 中のアルカリ金属化合物 (1) が溶解することによる pH 値が、水溶液 (B) 中のジアミンが溶解することによる pH 値よりも高いことが好ましい。アルカリ金属化合物 (1) 中のアルカリ金属は、重縮合反応時に生じるハロゲン化水素を中和して重縮合反応を促進させる作用を有することはすでに述べたが、この時アルカリ金属化合物 (1) が有する塩基性がジアミンが有する塩基性よりも低いと、重縮合反応時に生じるハロゲン化水素がアルカリ金属化合物 (1) 中のアルカリ金属と反応せずにジアミンと反応する副反応が優先的に生じ、その結果ジアミンが消費され、ポリマーの収率が大きく低下してしまう恐れがある。加えて、この副反応が生じるとアルカリ金属化合物 (1) は該化合物中のアルカリ金属が除去されないため、金属化合物に転化せず、水溶液 (B) 中に溶解状態で残存し有機ポリマーとの複合化が生じなくなるため、金属化合物の収率も大幅に低下する。

#### 【0031】

アルカリ金属化合物 (1) が持つ塩基性が低い場合は、これよりも更に塩基性が低いジアミンを選択することで、目的とする重合反応を収率よく行わせることができる。ジアミンが脂肪族の場合は、炭素数が少ないほど塩基性が低くなる傾向がある。またジアミンが芳香族の場合はいずれの化合物でも一般的に塩基性が低いため好適に用いることができる。

#### 【0032】

また、本発明では有機溶液 (A) と水溶液 (B) とを良好に接触させることを



目的として公知慣用の界面活性剤を用いることができる。

## 【0033】

本発明での有機無機複合体の製造装置は、有機溶液(A)と水溶液(B)とを良好に接触反応させることができる製造装置であればとくに限定されず連続式、バッチ式のいずれの方式でも可能である。連続式の具体的な装置としては大平洋機工株式会社製「ファインフローミルFM-15型」、同社製「スパイラルピンミキサSPM-15型」、あるいは、インダク・マシネンバウ・ゲーエムベー (INDAG Maschinenbau Gmb) 社製「ダイナミックミキサDLM/S215型」などが挙げられる。バッチ式の場合は有機溶液と水溶液の接触を良好に行わせる必要があるのでプロペラ状翼、マックスブレンド翼やファウドラ翼等を持つような汎用の攪拌装置を用いることができる。

## 【0034】

有機溶液(A)中の成分に脂肪族ジカルボン酸ハロゲン化物を、水溶液(B)中の成分に脂肪族ジアミンを用いた場合には、重合操作の際に強固なゲル状物が生成する場合がある。その場合にはゲルを破碎し反応を進行させるために高い剪断力を持つミキサーを用いることが好ましく、例としてはオスタライザー (OSTERIZER) 社製ブレンダーなどが挙げられる。

## 【0035】

有機溶液(A)と水溶液(B)とを重縮合反応させる温度は、例えば-10～50℃の常温付近の温度範囲で十分に反応が進行する。加圧、減圧も一切必要としない。また、重合反応は用いるモノマーや反応装置にもよるが通常10分程度で完結する。

## 【実施例】

以下に実施例を用いて本発明を更に具体的に説明する。特に断らない限り、「部」は「質量部」を表す。

## 【0036】

(実施例1: 酸化アルミニウム (アルミナ) / ポリアミド複合体)

イオン交換水 81.1部に1, 6-ジアミノヘキサン 1.58部、アルミン酸ナトリウム・n水和物 ( $\text{NaAlO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}/\text{NaOH}=0.8$ ) 2

・ 96部を入れ、室温で15分間攪拌し、均質透明な水溶液(B)を得た。室温下でこの水溶液をオスタライザー社製ブレンダー瓶中に仕込み、毎分10000回転で攪拌しながら、アジポイルクロライド2.49部をトルエン44.4部に溶解させた有機溶液(A)を20秒かけて滴下した。生成したゲル状物をスパチュラで碎き、さらに毎分10000回転で40秒間攪拌した。この操作で得られたパルプ状の生成物が分散した液を、直径90mmのヌッチェを用い目開き4 $\mu$ mのろ紙上で減圧濾過した。ヌッチェ上の生成物をメタノール100部に分散させスターラーで30分間攪拌し減圧濾過することで洗浄処理を行った。引き続き同様な洗浄操作を蒸留水100部を用いて行い、白色の有機無機複合体ウェットケーキを得た。

#### 【0037】

得られた有機無機複合体を、蒸留水に0.2g/dLの濃度に分散させた分散液200gを直径55mmのヌッチェを用い目開き4 $\mu$ mのろ紙上で減圧濾過した。得られたケーキを170℃、5MPa/cm<sup>2</sup>、の条件で2分間熱プレスを行い不織布を作成した。

#### 【0038】

(実施例2:酸化スズ/ポリアミド複合体)

水溶液(B)としてイオン交換水81.8部に1,4-ジアミノブタン1.20部、スズ酸ナトリウム・3水和物( $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )3.96部を入れ25℃で15分間攪拌し均質透明な水溶液を用意した。有機溶液(A)としてセバコイルクロリド3.26部をトルエン44.4部に溶解させた有機溶液を用意した。これらの原料溶液を用いた以外は実施例1に記載した方法と同様にし、白色の有機無機複合体を得た。また、実施例1に記載した方法と同様の方法によって不織布を作成した。得られた不織布は柔軟性に富むものであった。

#### 【0039】

(実施例3:酸化ジルコニウム/ポリアミド複合体)

水溶液(B)としてイオン交換水81.1部に1,6-ジアミノヘキサン1.58部と炭酸ジルコニウムカリウム( $\text{K}_2[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2]$ )3.79部を入れ攪拌して得られた均質溶液を用いた以外は、実施例1に記載した

方法と同様にして、白色の有機無機複合体を得た。また、実施例 1 に記載した方法と同様の方法によって不織布を作成した。得られた不織布は柔軟性に富むものであった。

#### 【0040】

(比較例 1: 溶融混練法により作成した酸化アルミニウム／ポリアミド複合体)  
ポリマーとしてナイロン 66 ペレット 80.0 部と平均粒径 100 nm の酸化アルミニウム粉末 20.0 部とを、ツバコー製小型 2 軸押し出し機 MP 2015 中で 270℃ で溶融混練することで、ペレット状の有機無機複合体を得た。混練操作に先立つ原料仕込み操作は、酸化アルミニウムの粒径が極めて小さいことによる粉体の飛散が生じやすく極めて困難であった。

#### 【0041】

上記実施例 1 から 3 及び比較例 1 で得られた有機無機複合体、および不織布について、以下の項目の測定、あるいは試験を行い、得られた結果を表 1 に示した。

#### 【0042】

##### (1) 無機成分含有率 (灰分) の測定法

有機無機複合体に含まれる無機成分の含有率の測定法は以下の通りである。

有機無機複合体絶乾後に精秤 (複合体質量) し、これを空气中、700℃ で 3 時間焼成しポリマー成分を完全に焼失させ、焼成後の質量を測定し灰分質量 (= 無機成分質量) とした。下式により無機分含有率を算出した。

$$\text{無機成分含有率 (質量\%)} = (\text{灰分質量} / \text{複合体質量}) \times 100$$

#### 【0043】

##### (2) 有機無機複合体中の金属化合物種の検証

不織布を 3 cm 角に切り出し、これを開口部が直径 20 mm の測定用ホルダーにセットし測定用試料とした。該試料を理化学電気工業株式会社製蛍光 X 線分析装置「ZSX100e」を用いて全元素分析を行った。得られた全元素分析の結果を用い、測定用試料の試料データ (与えたデータは、試料形状; フィルム、化合物種; 酸化物、補正成分; セルロース、実測した試料の面積当たりの質量値) を装置に与えることにより、FP 法 (Fundamental Paramet

er 法; 試料の均一性、表面平滑性を仮定し装置内の定数を用いて補正を行い成分の定量を行う方法) にて該複合体中の元素存在割合を算出した。いずれの実施例で得られた試料でも目的とする金属化合物が大量に存在していることが示された。尚、本方法で測定した目的とする金属化合物の含有率は 0.5 質量% の誤差範囲内で (1) での無機含有率の算出結果と一致した。

【0044】

(3) アルカリ金属除去率の算出

また、(2) で測定した不織布中のアルカリ金属量と原料仕込み時のアルカリ金属含有率を用いて以下の式により算出した

$$\text{アルカリ金属除去率 (\%)} = (1 - R) \times 100$$

$$R = \text{不織布中アルカリ金属含有率 (\%)} / \text{仕込み時アルカリ金属含有率 (\%)}$$

【0045】

(4) 無機成分の粒径測定

有機無機複合体を 170℃、20 MPa/cm<sup>2</sup>、の条件で 2 時間熱プレスを行い、厚さ約 1 mm の有機無機複合体からなる薄片を得た。これをマイクロトームを用いて厚さ 75 nm の超薄切片とした。得られた切片を日本電子社製透過型電子顕微鏡「JEM-200CX」にて 100000 倍の倍率で観察した。無機成分は暗色の像として、明るい有機ポリマーに微分散しているのが観察された。100 個の無機粒子の粒径を測定し、その平均値を無機成分平均粒径とした。

【0046】

(5) 有機無機複合体の収率の算出

有機無機複合体の収率を以下の式で算出した。実際に生成した質量を有機無機複合体の全質量とした。

$$\text{収率 (\%)} = [\text{生成有機無機複合体の全質量} / (\text{理論収率での金属化合物質量} + \text{理論収率での有機ポリマー質量})] \times 100$$

【0047】



【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
無機成分	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SnO}_2$	$\text{ZrO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
無機成分含有率 (質量%)	41	52	43	18
アルカリ金属除去率 (%)	99	98	99	—
無機成分平均粒径 (nm)	10	300	120	1800
収率 (%)	78	82	79	—

【0048】

【発明の効果】

表 1 で示された通り、比較例 1 では平均粒径 100 nm の酸化アルミニウム粉末を使用してにもかかわらず、混練の工程で無機成分の凝集が生じ、ナノメートルオーダーの複合を行うことができなかった。一方、実施例 1 から 3 に示されたとおり、本発明によって得られた有機無機複合体では、複合無機成分がアルカリ金属化合物 (1) を構成しているアルカリ金属がほぼ完全に除去された化合物として、有機ポリマー中に均一に複合されていることが明らかとなった。また、その粒子サイズはナノメートルオーダーと微粒子状態な上、無機成分含有率も 40 wt % 以上にすることができた。また本発明では、以上の特徴を持つ有機無機複合体を、常温常圧下での短時間の操作で得ることができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 有機ポリマー中に金属化合物が均一に微分散した有機ポリマーと金属化合物との複合体の容易な製造方法を提供することにある。また、該方法により得られる有機ポリマー中にナノメートルサイズの金属化合物が均一微分散した有機無機複合体を提供することにある。

【解決手段】 ジカルボン酸ハロゲン化物、ジクロロホーメート化合物及びホスゲン系化合物からなる群から選ばれる一種の化合物を有機溶媒に溶解した有機溶液（A）と、

2種以上の金属元素を有しその金属元素の1種がアルカリ金属である、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸化物からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属化合物とジアミンとを含有する塩基性の水溶液（B）

とを混合攪拌し、反応させることにより得られる有機ポリマーと金属化合物との複合体の製造方法、及び該製造方法により得られる有機ポリマーと金属化合物との複合体。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-180968
受付番号	50301057725
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 6月26日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 6月25日
-------	-------------

次頁無

特願 2003-180968

ページ : 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000002886]

1. 変更年月日

1990年 8月17日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

氏名

大日本インキ化学工業株式会社